

METAL OXIDE CATALYST AND PRODUCTION OF ACRYLIC ACID USING SAME

Patent Number: JP2000246108
Publication date: 2000-09-12
Inventor(s): TAKAHASHI MAMORU; TO SHINRIN; NIITSUMA HIROSHI
Applicant(s): TOAGOSEI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2000246108
Application Number: JP19990052708 19990301
Priority Number(s):
IPC Classification: B01J23/68; B01J23/28; B01J23/88; B01J23/89; C07B61/00; C07C51/21; C07C57/055
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain a high yield of acrylic acid by using a metal oxide catalyst prepared from the metallic elements Mo, V, Sb, A (A is Nb and/or Ta) and B (B is one or more elements selected from Ag, Zn, Sn, Pb, As, Cu, Tl and Se).

SOLUTION: This metal oxide catalyst suitable for use in the production of acrylic acid by the vapor phase catalytic oxidation of propane contains the metallic elements Mo, V, Sb, A (A is Nb and/or Ta) and B (B is one or more elements selected from the group comprising Ag, Zn, Sn, Pb, As, Cu, Tl and Se). The preferred ratio among the metallic elements constituting the catalyst is represented by the formula MoVhSbiAjBk [where A and B have the same meanings as the above, (h) and (i) are each 0.01-1.5, $i/h=0.3$ to 1, (j) is 0.001-3.0 and (k) is 0.0001-0.05].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-246108

(P2000-246108A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 0 1 J 23/68		B 0 1 J 23/68	Z 4 G 0 6 9
23/28		23/28	Z 4 H 0 0 6
23/88		23/88	Z 4 H 0 3 9
23/89		23/89	Z
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-52708

(22) 出願日 平成11年3月1日 (1999.3.1)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 高橋 衛

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 屠 新林

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 新妻 裕志

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物触媒およびそれを用いるアクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プロパンの一段の気相接触酸化によりアクリル酸を製造する方法において使用され、高いアクリル酸収率を与える金属酸化物触媒の提供。

【解決手段】 金属元素Mo、V、Sb、A (AはNbおよびTaからなる群から選ばれた1種以上の元素) およびB (BはAg、Zn、Sn、Pb、As、Cu、TiおよびSeからなる群から選ばれた1種以上の元素) を必須とする金属酸化物触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属元素Mo、V、Sb、A（AはNbおよびTaからなる群から選ばれた1種以上の元素）およびB（BはAg、Zn、Sn、Pb、As、Cu、TiおよびSeからなる群から選ばれた1種以上の元素）を必須とする金属酸化物触媒。

【請求項2】 金属の割合が下記組成式（I）で表される割合である金属酸化物触媒。

$$\text{MoVhSbiAjBk} \quad (\text{I})$$

（式中、AおよびBは前記と同じである。hおよびiは、各々0.01～1.5でかつ $i/h=0.3\sim 1$ であり、jは0.001～3.0であり、kは0.0001～0.05である。）

【請求項3】 プロパンを気相で接触酸化させてアクリル酸を製造するに際して、請求項1または請求項2に記載の金属酸化物触媒を用いることを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【請求項4】 下記工程（1）および工程（2）からなる金属酸化物触媒の製造方法であって、そのいずれかの工程において金属元素Bを構成元素とする化合物を他の金属成分と混合させることを特徴とする請求項2に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

工程（1）：水性媒体中で、 Mo^{+6} の存在下に V^{+5} および Sb^{+3} を70℃以上の温度で反応させる工程

工程（2）：前記工程（1）で得られる反応生成物に、金属元素Aを構成元素とする化合物を加えて均一に混合し、得られる混合物を焼成する工程

【請求項5】 プロパンを気相で接触酸化させてアクリル酸を製造するに際して、請求項4に記載の方法によって得られる金属酸化物触媒を用いることを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロパンの気相接触酸化によるアクリル酸の製造方法に使用される金属酸化物触媒およびその製造方法、ならびに該金属酸化物触媒を用いるアクリル酸の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】アクリル酸は、従来プロピレンと酸素とを接触酸化させてアクロレインを製造し、次いでアクロレインと酸素とを接触酸化させるという二段酸化法により製造されている。他方、上記二段酸化法と比較して製造コストを大幅に低減できる可能性のある一段酸化法すなわちプロパンを出発原料として用い、それと酸素とから一段の反応でアクリル酸を製造する方法の実用化に関する研究も各所で行われている。プロパンの一段酸化法の実用化の検討は、当該反応で優れた転化率および選択率を発現する触媒の開発を中心に進められており、従来かかる触媒に関する多数の提案がなされている。すなわち、プロパンの一段酸化法によるアクリル酸の製法に関

する特開平10-45664号公報には、Mo、VおよびSbを必須金属とし、それらとNb、Ta、W、Ti、Zr、CrおよびFe等からなる金属群から選ばれた金属とからなる基本的には4成分系の金属酸化物触媒が提案されており、また特開平9-316023号公報にも同様な金属からなる4成分系の金属酸化物触媒が開示されている。上記4成分系の金属酸化物触媒よりもアクリル酸合成反応における転化率および選択率に優れた触媒として、特開平10-120617号公報には、前記特開平10-45664号公報に開示の4成分系金属酸化物触媒に、さらにAs、Pまたはアルカリ金属を含む溶液を含浸させてなる基本的には5成分系の金属酸化物触媒が開示されている。かかる5成分系の金属酸化物触媒によれば、プロパンの一段酸化法により収率約20～25%でアクリル酸を合成できる。

【0003】また、特開平10-28862号公報は、主にニトリル合成のためのアルカンとアンモニアの接触酸化反応触媒に関するものであるが、上記特開平10-120617号公報に開示の5成分系の金属酸化物触媒と同様な構成の触媒、すなわち具体的には、前記特開平10-45664号公報に開示の4成分系金属酸化物触媒に、さらにMo、W、Zr、Cr、Zr、Ti、Nb、Ta、Fe、P、Si、アルカリ金属およびアルカリ土類金属等から選ばれた1つ以上の元素を含む溶液を含浸させてなる金属酸化物触媒が開示されており、しかもかかる触媒はプロパンからのアクリル酸合成にも適用できると記載されている。しかしながら、上記特開平10-120617号公報または特開平10-28862号公報で提案されている触媒では、アクリル酸の反応収率はなおプロパンの一段酸化の実用化に十分な水準にまでは達していないのが現状である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、第5成分目の金属として従来検討されることがなかった新規な金属を用い、それとMo、V、Sbおよび金属元素A（但しAはNbまたはTa）からなる5成分系の複合金属酸化物触媒によれば、高いアクリル酸収率が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、金属元素Mo、V、Sb、A（AはNbおよびTaからなる群から選ばれた1種以上の元素）およびB（BはAg、Zn、Sn、Pb、As、Cu、TiおよびSeからなる群から選ばれた1種以上の元素）を必須とする金属酸化物触媒であり、触媒を構成する各金属元素の好ましい割合は、触媒を下記式（I）で表した場合、hおよびiは、各々0.01～1.5でかつ $i/h=0.3\sim 1$ であり、jは0.001～3.0であり、kは0.0001～0.05となる。

$$\text{MoVhSbiAjBk} \quad (\text{I})$$

（式中、AおよびBは前記と同じである。）

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0005】

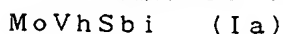
【発明の実施の形態】本発明の金属酸化物触媒を製造するための好ましい方法としては、以下の方法が挙げられる。すなわち、下記工程(1)および工程(2)からなる金属酸化物触媒の製造方法であって、そのいずれかの工程において前記金属元素Bを構成元素とする化合物を他の金属成分と混合させるという方法である。

工程(1)：水性媒体中で、 Mo^{+6} の存在下に V^{+5} および Sb^{+3} を70℃以上の温度で反応させる工程

工程(2)：前記工程(1)で得られる反応生成物に、金属元素Aを構成元素とする化合物を加えて均一に混合し、得られる混合物を焼成する工程

なお、上記工程(1)においては、 Sb^{+3} 、 V^{+5} および Mo^{+6} の三者間で酸化還元反応が起こり、 Sb^{+5} が生成することが確かめられている。上記工程(1)に使用する V^{+5} を構成元素とする V^{+5} 化合物としては、メタバナジン酸アンモニウムまたは五酸化バナジウムが好ましく、 Sb^{+3} を構成元素とする Sb^{+3} 化合物としては、三酸化アンチモンまたは酢酸アンチモンが好ましく、また Mo^{+6} を構成元素とする Mo^{+6} 化合物としては、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデンまたはモリブデン酸等が挙げられ、好ましくは、水溶性である点で、モリブデン酸アンモニウムである。

【0006】工程(1)の酸化還元反応における Mo^{+6} 化合物、 V^{+5} 化合物および Sb^{+3} 化合物の好ましい使用割合は、目的とする触媒を構成する Mo 、 V および Sb の原子比が以下の組成式(Ia)となる割合である。 V^{+5} 化合物および Sb^{+3} 化合物の使用割合は、原子比で $Sb^{+3} : V^{+5} = (0.3 \sim 1) : 1$ である。 Sb^{+3} の割合が、0.3未満であるとアクリル酸選択率が低く、一方1を越えるとアクロレインの転化率が低い。また、下組成式における h および i が、0.01未満であるかまたは1.5を越えると、アクリル酸製造反応においてアクロレインの転換率およびアクリル酸選択率が劣る。



(式中、AおよびBは前記と同じである。 h および i は、各々0.01～1.5でかつ $i/h = 0.3 \sim 1$ である。)

より好ましい h および i は、0.1～1である。

【0007】上記 Mo^{+6} 化合物、 V^{+5} 化合物および Sb^{+3} 化合物とともに、金属元素Bを構成元素とする化合物(以下B化合物とすることがある)を水性媒体中に加えても良いし、また次の工程(2)すなわち金属元素A(AはNbおよびTaからなる群から選ばれた1種以上の元素)を構成元素とする化合物(以下A化合物とすることがある)を前記 Mo^{+6} 化合物、 V^{+5} 化合物および Sb^{+3} 化合物に混合する工程において、A化合物と共にB化合物をそれらと混合しても良い。金属元素Bは、前記のとおり、Ag、Zn、Sn、Pb、As、Cu、Ti

およびSeからなる群から選ばれた1種以上の元素であり、かかるBを構成元素とする化合物としては、硝酸銀、酢酸銀、炭酸銀等の銀化合物、硝酸亜鉛、酸化亜鉛等の亜鉛化合物、塩化第一錫、塩化第二錫等の錫化合物、酢酸鉛、塩化鉛等の鉛化合物、三酸化砒素、酸化砒素等の砒素化合物、硝酸銅、酸化第二銅、酸化第一銅等の銅化合物、硝酸第一タリウム、硝酸第二タリウム等のタリウム化合物、セレン酸、亜セレン酸、塩化セレン酸等が挙げられる。上記B化合物の使用量は、得られる触媒における金属の原子比で、 Mo を1としたとき、Bが0.0001～0.05となる量である。触媒における Mo を1としたときの金属元素Bの割合が、0.0001未満であると添加の効果が発現せず、一方0.05を越えるとアクリル酸の収率が低下する。

【0008】水性媒体における上記金属化合物の好ましい仕込み量は、水100重量部当たり、3種の金属化合物の合計量3～30重量部である。3種の金属化合物の合計量が、30重量部を越えるとV化合物または Mo 化合物の一部が不溶解物となり、酸化還元反応が不完全になり易い。上記反応は、70℃以上の加熱下でないと進行せず、好ましい反応温度は、水性媒体の沸点付近である。反応時間は10～30時間程度が好ましい。 Sb^{+3} 、 V^{+5} および Mo^{+6} の三者間の酸化還元反応を促進するために、工程(1)における反応液中に酸素ガスを吹き込め、または酸化還元反応がある程度進行した後に反応液中に過酸化水素を滴下することが好ましい。酸素ガスの代わりに空気等の酸素ガスを含有する気体を使用しても良く、酸素ガス含有気体における好ましい酸素ガス濃度は、0.5vol %以上であり、さらに好ましくは、1～20vol %であり、特に好ましくは、2～15vol % (以下%と略す)である。好ましい吹き込み速度(流量)は、酸化還元反応液の反応液量に依存するが、反応液量が200ml～500ml程度であれば、3～12リットル/ Hrが好ましい。上記酸素ガス含有気体の反応液中への吹き込み時間は、4時間以上が好ましい。さらに好ましい吹き込み時間は、5～10時間である。酸素ガス含有気体の吹き込み時間が4時間未満であると、得られる触媒の活性が低いことがある。過酸化水素の滴下に当たっては、過酸化水素濃度が0.01～3重量%程度の過酸化水素水を用いることが好ましく、過酸化水素の好ましい滴下量は、モル比で Sb の1に対して、0.2～1.2である。その際に滴下を受ける反応液の好ましい温度は80～100℃である。また、過酸化水素の滴下は短時間内で終了させてもよいし、長時間に渡ってもよい。

【0009】反応の進行度は、反応液における5価の Sb を定量分析し、その量と最初に仕込んだ3価の Sb の量との対比により分かる。すなわち、得られた反応液に、その液の10倍以上の1N稀酸水溶液を加えて Sb のみを沈降分離させた後、沈澱物を沃化水素酸にて滴定することにより、5価の Sb を定量分析できる。反応液

中のMoおよびVの原子価は、電子スピン共鳴スペクトルの測定等により求められる。

【0010】工程(2)においては、上記反応の反応生成物であるMo、VおよびSbを含む分散液またはその蒸発乾固物に、Nb化合物またはTa化合物を加えて均一に混合する。Nb化合物またはTa化合物を併用しても良い。さらに前記のとおり、B化合物をNb化合物またはTa化合物とともに添加しても良い。Nb化合物またはTa化合物としては、酸化ニオブ、ニオブ酸、酸化タンタルおよびタンタル酸等が挙げられる。Nb化合物またはTa化合物は、これらを水に分散させた形で使用しても良いが、蔭酸等を併用した蔭酸塩の水溶液の形で用いることがさらに好ましい。Nbをその蔭酸塩の水溶液の形態で、工程(1)の反応生成物に加える場合には、該水溶液中にアンモニウムイオンを共存させておくことが特に好ましく、Nbに対するアンモニウムイオンおよび蔭酸イオンの割合は、モル比でNbの1に対して、アンモニウムイオン2～7および蔭酸イオン4～12が好ましい。アンモニウムイオンを提供する化合物としては、アンモニアまたはその水溶液が好ましい。Nb化合物またはTa化合物の使用量(併用する場合にはそれらの合計量)は、得られる触媒における金属の原子比で、Moを1としたとき、NbまたはTaが0.001～3.0となる量である。触媒におけるMoを1としたときのNbまたはTaの割合が、0.001未満であると触媒の劣化が起こり、一方3.0を越えると触媒が低活性となり、プロパンの転換率に劣る。

【0011】上記操作によって得られる金属化合物の混合物は、必要により蒸発乾固または噴霧乾燥等の方法により乾燥した後、焼成処理を加えることにより、本発明の触媒として用いられる金属酸化物に転換される。かかる焼成は、2段階で行なうことが好ましい。すなわち、まず酸素ガスの存在下、例えば空気中等で、250～350℃で4～10時間の加熱を行い、その後不活性ガス中で500～660℃で1～3時間焼成を行なうことが好ましい。上記焼成により得られる金属酸化物の中の金属元素の含有量の確認は、蛍光X線分析によって行うことができる。上記方法により得られるアクリル酸製造用触媒は、適当な粒度にまで粉碎して、表面積を増大させることが好ましく、粉碎方法としては、乾式粉碎法または湿式粉碎法のいずれの方法も使用でき、粉碎装置としては、乳鉢、ボールミル等が挙げられる。本触媒の好ましい粒度は、20μm以下であり、さらに好ましくは5μm以下である。本触媒は、無担体の状態でも使用できるが、適当な粒度を有するシリカ、アルミナ、シリカアルミナおよびシリコンカーバイド等の担体に担持させた状態で使用することもできる。

【0012】アクリル酸製造の原料であるプロパンおよび酸素ガスは、別々に反応器に導入して反応器内で混合させてもよく、また予め両者を混合させた状態で反応器

に導入しても良い。酸素ガスとしては、純酸素ガスまたは空気、ならびにこれらを窒素、スチームまたは炭酸ガスで希釈したガスが挙げられる。プロパンおよび空気を使用する場合、空気のプロパンに対する使用割合は、容積比で30倍以下が好ましく、さらに好ましくは0.2～20倍である、好ましい反応温度は300～600℃であり、より好ましくは350～500℃である。また、ガス空間速度(以下SVという)としては、300～5000/hrが適当である。以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

【0013】

【実施例1】(触媒の製造その1) 300mlのガラス製フラスコ内の蒸留水130ml中に、メタバナジン酸アンモニウム6.15gを加え、攪拌下で加熱溶解させた後、三酸化アンチモン5.87g、モリブデン酸アンモニウム30.9gおよび82重量%セレン酸溶液0.317gを加えた。上記成分からなる混合液を360回転/分の速度で攪拌機を回転させながら、窒素ガス雰囲気下で16時間加熱還流を行った。その後加熱攪拌を継続しながら、反応液中に1.71重量%の過酸化水素水40gを5時間かけて滴下した。得られた青いコロイド分散液状の分散液を室温まで冷却し、そこに蔭酸8.82g、ニオブ酸2.33gおよび28重量%アンモニア水3.0gを75mlの蒸留水に溶解した常温の水溶液を加えた。得られた混合液を30分間激しく攪拌した後、徐々に水分を蒸発させ最終的に120℃で乾固させた。上記操作によって得られた固体を280℃で5時間焼成した後、窒素ガス雰囲気下で580℃で5時間焼成した。得られた触媒を打錠成形し、さらに16～30メッシュに粉碎したものを以下のアクリル酸製造試験に使用した。得られた触媒の構成金属の割合は、Mo/V/Sb/Nb/Se=1.0/0.3/0.23/0.08/0.008であった。

【0014】(アクリル酸製造試験1) 上記触媒1.5mlを10mmφの石英製の反応管に充填した。反応管は390℃に加熱し、そこにプロパン4.5%、酸素ガス7.1%、窒素ガス25%および水蒸気63.4%からなる混合ガスをSV=1800/hrの速度(接触時間2秒間)で供給することにより、アクリル酸を合成した。プロパンの転化率は58.9%、アクリル酸選択率は54.6%、そしてアクリル酸収率は32.1%であった。なお、プロパン転化率およびアクリル酸収率は、以下の計算式によって算出した(いずれもモル数により計算)。

・プロパン転化率(%)=(供給プロパン-未反応プロパン)÷供給プロパン

・アクリル酸選択率(%)=生成アクリル酸÷(供給プロパン-未反応プロパン)

・アクリル酸収率(%)=プロパン転化率×アクリル酸選択率

【0015】

【実施例2】実施例1における82重量%セレン酸溶液0.317gに代えて、硝酸銅(2価)(3水和物)0.127gを使用し、かつ実施例1における過酸化水素水およびその滴下方法に代えて、1.54重量%の過酸化水素水40gを5分で滴下した。それ以外はすべて実施例1と同様に操作を行い、粒径16〜30メッシュの金属酸化物触媒を得た。得られた触媒の構成金属の割合は、 $\text{Mo/V/Sb/Nb/Cu}=1.0/0.3/0.23/0.08/0.003$ であった。以下、上記触媒を使用して実施例1と同様な方法によりアクリル酸製造試験を行った。

【0016】

【実施例3】実施例2における硝酸銅に代えて、硝酸タリウム(2価)0.14gを使用した以外、すべて実施例2と同様な操作を行い触媒を得た。得られた触媒の構

成金属の割合は、 $\text{Mo/V/Sb/Nb/Tl}=1.0/0.3/0.23/0.08/0.003$ であった。以下、上記触媒を使用して実施例1と同様な方法によりアクリル酸製造試験を行った。

【0017】

【比較例1】第5番目の金属であるSe、CuまたはTl等を使用しない点以外は、すべて実施例と同様に操作をして、以下の構成の金属酸化物触媒を得た。

$\text{Mo/V/Sb/Nb}=1.0/0.3/0.23/0.08$

以下、上記触媒を使用して、上記各例と同様な方法によりアクリル酸製造試験を行った。上記各例のアクリル酸製造試験の結果は、表1のとおりである。なお、表中の数値の単位は%である。

【0018】

【表1】

	プロパン転化率	アクリル酸選択率	アクリル酸収率
実施例1	58.9	54.6	32.1
実施例2	55.4	54.7	30.3
実施例3	55.9	51.0	28.5
比較例1	57.1	45.9	26.2

【0019】

【発明の効果】プロパンからアクリル酸を合成する一段の気相接触酸化反応において、本発明の金属酸化物を触

媒として用いることによりアクリル酸を高収率で得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷C07C 51/21
57/055

識別記号

FI

C07C 51/21
57/055

ターコード(参考)

A

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BC19A BC19B
BC19C BC21A BC21B BC21C
BC22A BC22B BC22C BC26A
BC26B BC26C BC27A BC27B
BC27C BC31A BC31B BC31C
BC32A BC32B BC32C BC35A
BC35B BC35C BC54A BC54B
BC54C BC55A BC55B BC55C
BC56A BC56B BC56C BC59A
BC59B BC59C BD02A BD02B
BD02C BD09A BD09B BD09C
CB17 CB63 CB74 FA01 FB30
FC02
4H006 AA02 AC46 BA05 BA07 BA09
BA11 BA12 BA13 BA14 BA15
BA27 BA30 BA81 BC13 BC32
BE30 BS10
4H039 CA65 CC30